Activité documentaire : *L'électrolyse*

Une transformation chimique fait évoluer spontanément le système de l'état initial vers l'état final.

Est-il possible de contraindre un système chimique à fonctionner dans le sens inverse du sens spontané ?

Objectifs :

- Passage forcé d'un courant pour réaliser une transformation chimique
- Constitution et fonctionnement d'un électrolyseur

Partie 1 : Principe de l'électrolyse

Expérience 1 : Lorsqu'on introduit des copeaux de cuivre dans une solution de diiode $I_{2(aq)}$ de concentration en quantité de matière $[I_{2(aq)}] = 0{,}10$ mol.L^{-1}, on observe que la solution initialement brune se colore en bleu.

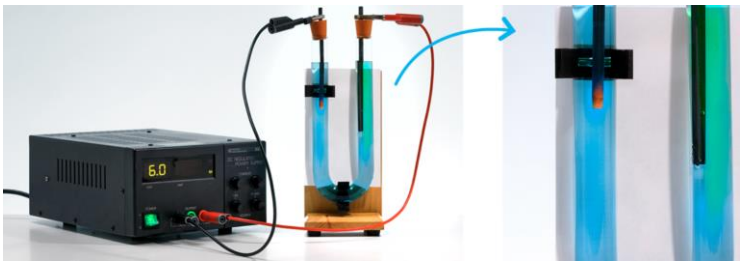
Données :

- Couples oxydant-réducteur : $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$; $Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}$
- Couleurs des espèces chimiques en solution : orangé pour I_2, incolore pour I^-, bleu ciel pour Cu^{2+}

1. Interpréter le changement de couleur du milieu réactionnel. ANA

2. En déduire les deux demi-équations électroniques d'oxydoréduction et l'équation de la réaction mise en jeu. ANA

3. La constante d'équilibre associée à cette réaction chimique est $K(T) = 1{,}2 \times 10^{25}$. Calculer le quotient de réaction Qr dans l'état initial et indiquer le sens spontané d'évolution du système. REA



Expérience 2 : Lorsqu'on verse la solution bleue obtenue dans l'expérience 1 dans un tube en U que l'on introduit dans un circuit électrique grâce à deux électrodes de graphite reliées à un générateur, on observe :

- un dépôt rouge sur l'électrode reliée à la borne négative du générateur
- une coloration verte autour de l'électrode reliée à la borne positive du générateur

4. Décrire pour l'expérience 2 les transformations se produisant au niveau de chaque électrode et écrire les demi-équations respectives mises en jeu. ANA

5. En déduire l'équation de la réaction. Conclure. REA

6. Peut-on inverser le sens d'une transformation chimique ? VAL

<u>Partie 2</u> : Electrolyse de l'eau

Le dihydrogène $H_{2(g)}$ et le dioxygène $O_{2(g)}$ sont des gaz utilisés dans les piles à combustible, développées pour produire des voitures moins polluantes.

<u>Donnée</u>s : Couples d'oxydoréduction : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$; $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$

document 1 : Production de dihydrogène

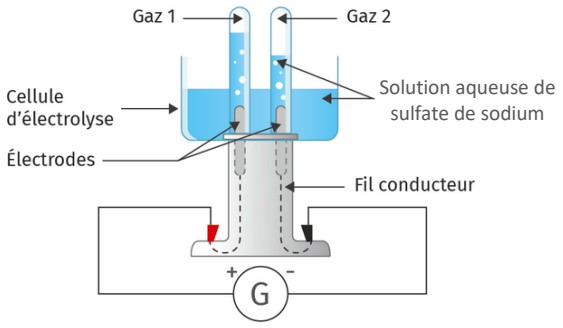
C'est à William Nicholson, chimiste britannique du XVIIIe siècle, qu'est attribuée la paternité de l'électrolyse de l'eau. Après avoir lu les travaux de Volta sur les batteries électriques, il en construisit une lui-même et découvrit qu'en immergeant les extrémités des conducteurs électriques dans l'eau, cette dernière était décomposée en deux gaz, $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$. Avec cette découverte, Nicholson devint le premier à effectuer une réaction chimique à l'aide de l'électricité.

L'eau ne se décompose pas spontanément en $H_{2(g)}$ et en $O_{2(g)}$. Il faut lui fournir de l'énergie, ainsi l'électrolyse est une réaction électrochimique « forcée », qui se fait dans un appareil appelé électrolyseur connecté à un générateur électrique.

Une cellule d'électrolyse est constituée par l'immersion de deux plaques métalliques appelées électrodes dans une solution électrolytique. Dans le cas de l'électrolyse, cette solution peut être une solution de sulfate de sodium (2 $Na^+_{(aq)}$; $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$), car l'eau pure ne conduit pas le courant.

document 2 : Protocole expérimental

Introduire environ 200 mL de solution de sulfate de sodium, (2 $Na^+_{(aq)}$; $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$), à 0,50 $mol.L^{-1}$ dans l'électrolyseur.
Remplir deux tubes 1 et 2 avec la solution de sulfate de sodium. Fermer les tubes avec un bouchon. Les retourner sur l'électrolyseur, les déboucher et les fixer au-dessus des électrodes.
Brancher le générateur, l'ampèremètre et le voltmètre (attention aux réglages des calibres !). Régler le générateur sur 12 V. Laisser débiter l'électrolyseur.



1. Recopier et compléter le schéma de l'électrolyseur ci-dessus avec le sens conventionnel du courant et le sens de déplacement des électrons. REA

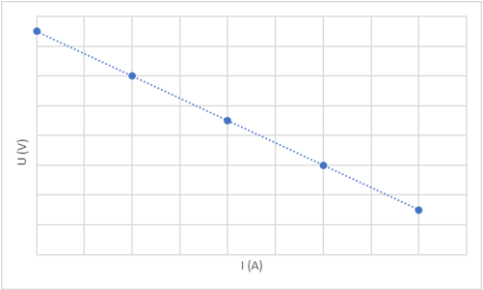
2. Indiquer l'anode et la cathode sachant qu'il se produit une réduction à la cathode et une oxydation à l'anode. ANA

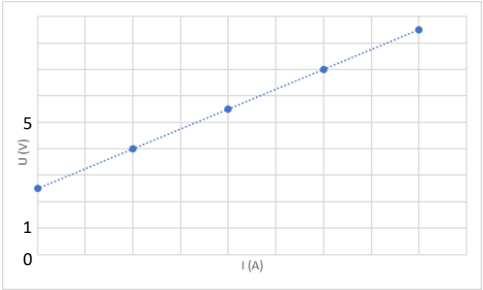
3. En déduire la demi-équation d'oxydoréduction se produisant à chaque électrode puis la nature des gaz obtenus dans les deux tubes. ANA

4. Déterminer l'équation de la réaction du fonctionnement de l'électrolyseur. Les volumes de gaz obtenus sont-ils cohérents avec cette équation ? REA

5. Préciser le rôle du générateur dans une électrolyse. VAL

La caractéristique d'un dipôle est la courbe indiquant la variation de sa tension en fonction de son intensité.
La courbe de gauche représente la caractéristique d'une pile et la courbe 2 celle d'un électrolyseur.

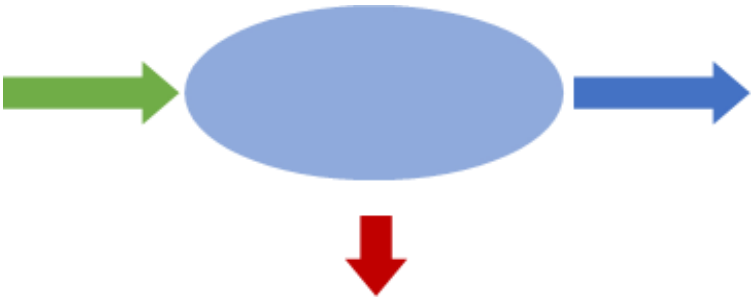




6. Associer parmi les équations proposées une équation à chaque caractéristique en justifiant votre choix : $U = E' + rI$; $U = rI$; $U = E - rI$. ANA

Afin d'effectuer le bilan énergétique de l'électrolyseur, on donne les expressions des différentes formes d'énergie :
- l'énergie reçue par l'électrolyseur $E_R = U \times I_0 \times \Delta t$
- l'énergie utile $E_U = E' \times I_0 \times \Delta t$
- l'énergie perdue $E_P = r \times I_0^2 \times \Delta t$

7. Compléter la figure ci-dessous en indiquant les formes d'énergie et leurs expressions puis calculer le rendement de l'électrolyseur. REA



8. La production du dihydrogène à partie de l'eau est-elle sans impact sur l'environnement ? VAL

1. a. La solution jaune-orangée devient bleue. Le diiode est consommé. Il y a formation d'ions cuivre Cu^{2+} (aq) de couleur bleue, donc le cuivre est en partie consommé.

b. I_2 (aq) + 2 e^- = 2 I^- (aq)

Cu (s) = Cu^{2+} (aq) + 2 e^-

I_2 (aq) + Cu (s) $\rightleftarrows$ 2 I^- (aq) + Cu^{2+} (aq)

2. a. Le quotient de réaction à l'état initial est donné par :

$$Q_{r,i} = \frac{[Cu^{2+}]_i \cdot [I^-]_i^2}{[I_2]_i}$$

À l'état initial, les concentrations en quantité de matière d'ions iodure I^- (aq) et d'ions cuivre Cu^{2+} (aq) sont nulles, donc le quotient de réaction à l'état initial est nul : $Q_{r,i} = 0$.

b. $Q_{r,i} < K(T)$, donc le système évolue spontanément dans le sens direct de l'écriture de l'équation de la réaction.

3. a. On observe un dépôt métallique orangé sur l'électrode reliée à la borne négative du générateur montrant la formation de cuivre. La solution initialement bleue autour de l'autre électrode devient jaune-orangée, montrant la formation de diiode.

b. L'équation modélisant la transformation est :

2 I^- (aq) + Cu^{2+} (aq) $\rightleftarrows$ I_2 (aq) + Cu (s).

Le sens d'évolution de la transformation est inversé par rapport à l'expérience précédente.

› Synthèse

4. Pour inverser le sens d'une transformation chimique, il faut réaliser une électrolyse à l'aide d'un générateur de tension continue qui va fournir de l'énergie au système chimique.

1. D'après les deux couples mis en jeu et les gaz formés lors de l'électrolyse de l'eau, on peut écrire les équations aux électrodes suivantes :

$2\ H_2O\ (l) \rightarrow O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$ (× 1)

$2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$ (× 2)

$2\ H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2\ H_2(g)$

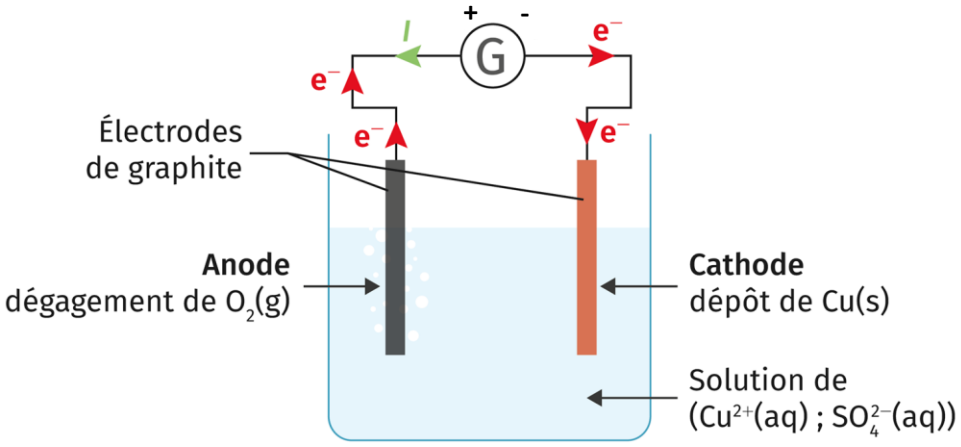
2. Sur le schéma :

a. Les électrons vont du pôle - vers le pôle + dans les fils et les électrodes.

b. À l'électrode reliée au pôle - : $2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g)$

À l'électrode reliée au pôle + : $2\ H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^-$

c. Le gaz 1 est du dioxygène $O_2(g)$ et le gaz 2 est du dihydrogène $H_2(g)$.



3. À l'électrode reliée au pôle -, il y a réduction et à l'électrode reliée au pôle +, il y a une oxydation.

4. Il y a deux fois plus d'atomes d'hydrogène dans une molécule d'eau que d'atomes d'oxygène, donc par décomposition de l'eau, il se forme le double de dihydrogène $H_2(g)$ que de dioxygène $O_2(g)$.

Synthèse

Le générateur a pour rôle de faire circuler les électrons dans le circuit et d'imposer le sens des réactions se produisant aux électrodes. À l'électrode où les électrons arrivent, ils sont consommés par une réduction et, à l'autre électrode, ils sont produits par une oxydation.